

PAT-NO: JP401251704A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01251704 A

TITLE: RARE EARTH PERMANENT MAGNET WITH EXCELLENT OXIDATION
RESISTANCE

PUBN-DATE: October 6, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OTSUKA, TSUTOMU

INT-CL (IPC): H01F001/04, C22C038/00

US-CL-CURRENT: 420/83, 420/583

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve corrosion resistance and Hc by substituting part of the Fe of R-Fe-B alloy for one or more types of Co and Cr, and further adding a specific amount of one or more of Al, Ga and Si thereto.

CONSTITUTION: 50atomic% or less Co based on Fe is added to R-Fe-B alloy, 0∼20atomic% or less Cr based on Fe, Co+Cr≤50atomic% based on Fe is, in case that Co and Cr are simultaneously added, added thereto, 0∼8 atomic % Al, Si, 0∼6atomic% Ga, and 0∼8atomic% of total content of two types or more of these elements are, in case that two or more of these elements are added, added, an ingot is then manufactured, pulverized, molded in a magnetic field to obtain a dust body. The body is sintered at 1000∼1200°C in Ar, then heat treated at 500∼800°C. Then, excellent corrosion resistance and high magnet characteristic are exhibited.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-251704

⑤ Int. Cl.⁴H 01 F 1/04
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E
D-6813-4K

④ 公開 平成1年(1989)10月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑥ 発明の名称 耐酸化性に優れた希土類永久磁石

⑦ 特 願 昭63-79567

⑧ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑨ 発 明 者 大 塚 努 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号 東北金属工業株式会社
内

⑩ 出 願 人 東北金属工業株式会社 宮城県仙台市郡山6丁目7番1号

⑪ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸化性に優れた希土類永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) R、Fe、B金属化合物で代表されるR・T・B合金磁石(ここで、RはYを含む希土類元素、Tは遷移金属を示す)であって、TにおけるFeの一部をCo、Crのうち一種又は二種で置換してなることを特徴とする耐酸化性に優れた希土類永久磁石。

(2) 第1請求項記載の耐酸化性に優れた希土類永久磁石において、Co、Crの各々のFeに対する置換量は、Co=0~50at%(0を含む)Cr=0~20at%(0を含む)であり、Co、Crの2種で置換される場合は、Cr+Co≤50at%であることを特徴とする耐酸化性に優れた希土類永久磁石。

(3) 第1又は第2請求項記載の耐酸化性に優れた

希土類永久磁石において、Al又はSiを0~8at%、Ga 0~6at%のうち少なくとも一種以上を含有し、二種類以上含有する場合はその総合含有量が0~8at%(0を含まず)とすることを特徴とする耐酸化性に優れた希土類永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はNd、Fe、B系磁石で代表される希土類(R)と遷移金属(T)とBよりなるR・T・B系金属間化合物磁石のうち、R・Fe・Bを主成分とする永久磁石に関し、特にその耐酸化性を改善した、R・Fe・B系磁石に関する。
(従来の技術)

Nd・Fe・B磁石で代表されるR・Fe・B系磁石は、従来より普及しているSm-Co系合金磁石に比べ、高い特性を有するため、その市場に普及しつつある。

しかしながら、R・Fe・B系磁石合金の金属組織はR-Fe固溶体相、Nd、Fe、B相、

Nd, Fe, B相といったいずれも、大気中において酸化し易い相より構成されているため(特にR-Fe固溶体相の酸化度合は極めて大きい)、磁気回路等の装置に組込んだ場合に、磁石の酸化による特性劣化、バラツキが大きくなると磁石より発生した酸化物の飛散による周辺部品への汚染を引き起こすという欠点を有する。

これら耐食性の改善に関し、特開昭60-54406号や特開昭60-63903号のように、耐酸化性メッキ層、化成皮膜等の耐酸化性皮膜を磁石表面に形成し、その耐食性を向上させることを目的とする文献がある。

(発明が解決しようとする課題)

これら従来の耐酸化性皮膜は、その成膜工程において、多量の水及びR-Fe-Bを著しく腐食する薬品を含んだ水溶液を使用せざるを得ないことから処理工程において、磁石自身が酸化・腐食するため皮膜形成後内部より酸化が進行し、ふくれて又は皮膜のハクリ等を生ずるため、耐食性改善としては不適當である。

Crの一種又は二種を適量添加することにより著しく耐食性に優れ、しかもAlSiGaの一種以上を添加することにより高い磁石特性を有するR-T-B系永久磁石合金が得られる。

また本発明によれば、Co, Crの一種、又は二種をCoはFeに対し、0~50at%(0を含む)、CrはFeに対し0~20at%(0を含まず)、Co, Crと同時に添加する場合はFeに対し $Co + Cr \leq 50 \text{ at}\%$ 、添加することにより、著しく耐食性が向上し、しかも、磁石特性に優れた希土類永久磁石が得られる。

ここでCoの含有量をFeに対し0~50at%としたのは、Coの適当な添加により本系磁石ではBrが向上し、キュリー点も向上するため、磁石特性上好ましくCoの置換量と共に耐食性は、著しく向上するものの、その置換量が50at%以上では、逆にBrの低下が著しく、本系磁石の目的とする高い磁石特性が得られなくなるため0~50at%以下とした。またCrにおいては、その添加量の増加と共に耐食性は著しく向上するもの

さらに、特開昭61-150201, 62-60212等のように最近普及しているスパッタ蒸着、イオンプレーティング等の方法による乾式メッキ等の方法もとられているが、皮膜の緻密化が不十分であり、さらに製品後部では密着性が悪いという欠点も有するため、十分な耐食性を得ることができない。

また、エポキシ、アクリル等の有機化合物による耐酸化性皮膜のコーティング方法もあるが、エポキシ、アクリルなど吸湿性を有する樹脂が多く十分な耐酸化性が得られず、またコスト的にもコーティング費用がかかるため好ましくない。

すなわち、本系磁石においては、磁石合金そのものの耐食性と根本的に改善しなければ、十分な耐食性を得ることは、不可能であると云える。

そこで、本発明の技術的課題は、これらの問題に鑑み、磁石合金自体の耐食性を改善した希土類永久磁石を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、R-Fe-B合金へCo,

の、Brは単調に減少していくため高い磁石特性を有するためには、20at%以下とする必要がある。さらにCr及びCoと同時に添加する場合においても上述と同様な理由より $Co + Cr \leq 50 \text{ at}\%$ とする必要がある。なお、本系合金へその他Al, Ga, Siを少量添加することにより、Hcの向上が図ることができ、特性上好ましいがAl, Siは8at%, Ga 6at%, またこれら元素を二種以上含有する場合においても、その総合含有量が8at%を越えた添加量では、Brの低下が上記と同様著しく磁石特性上好ましくないため、これら以下とする必要がある。

(実施例)

本発明の実施例を説明する。

<第1の実施例>

純度95%以上のNd, Fe, B, Co, Crを用いて、下表に示す組成を有するインゴットとAr中高周波溶解により得た。

以下余白

試料No	組 成 (at%)
比較材	Nd _{14.7} Fe _{79.3} B ₆
1	Nd _{14.7} Fe _{75.3} Co ₄ B ₆
2	Nd _{14.7} Fe _{63.3} Co ₁₆ B ₆
3	Nd _{14.7} Fe _{55.3} Co ₂₄ B ₆
4	Nd _{14.7} Fe _{40.3} Co ₃₉ B ₆
5	Nd _{14.7} Fe _{75.3} Cr ₄ B ₆
6	Nd _{14.7} Fe _{71.3} Cr ₈ B ₆
7	Nd _{14.7} Fe _{63.3} Cr ₁₆ B ₆
8	Nd _{14.7} Fe _{67.3} Co ₈ Cr ₄ B ₆
9	Nd _{14.7} Fe _{40.3} Co ₂₄ Cr ₁₅ B ₆

以下余白

第1表 実施例-1における各焼結体の磁石特性

試料No	組 成 (at%)	磁 石 特 性		
		Br (kG)	(BH) _{max} (MGOe)	1H _o (kOe)
1	Nd _{14.7} Fe _{75.3} Co ₄ B ₆	14.0	46.0	9.5
2	Nd _{14.7} Fe _{63.3} Co ₁₆ B ₆	14.1	45.2	8.1
3	Nd _{14.7} Fe _{55.3} Co ₂₄ B ₆	13.9	43.1	7.2
4	Nd _{14.7} Fe _{40.3} Co ₃₉ B ₆	12.6	36.3	5.1
5	Nd _{14.7} Fe _{75.3} Cr ₄ B ₆	12.8	37.8	8.6
6	Nd _{14.7} Fe _{71.3} Cr ₈ B ₆	12.0	33.0	8.1
7	Nd _{14.7} Fe _{63.3} Cr ₁₆ B ₆	10.6	25.6	7.0
8	Nd _{14.7} Fe _{67.3} Co ₈ Cr ₄ B ₆	13.0	37.2	6.5
9	Nd _{14.7} Fe _{40.3} Co ₂₄ Cr ₁₅ B ₆	10.2	24.1	5.8

以下余白

第2表 実施例-1における各焼結体と比較材の
60℃×95%恒温恒温試験結果

試 料 No	試 験 時 間 (hr)			
	10	24	48	72
比 較 材	△	×	×	×
1	○	△	×	×
2	◎	△	×	×
3	◎	○	△	×
4	◎	◎	◎	○
5	◎	◎	◎	×
6	◎	◎	◎	◎
7	◎	◎	◎	◎
8	◎	◎	○	○
9	◎	◎	◎	◎

◎…変化なし

○…表面光沢がよくなった。

△…多少赤さびが認められる。

×…全面赤さび

<実施例2>

純度95%以上のNd, Tb, Fe, B, Co, Crを用いて、下表に示す組成を有するインゴットとAr中高周波溶解により得た。

以下余白

試料No	組 成 (at%)
1	Nd _{14.7} Fe _{53.8} Co ₁₄ B ₄
2	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.3} Co ₂₄ Ga ₂ B ₄
3	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.5} Co ₃₅ Ga ₂ B ₄
4	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.8} Co ₂₄ Si ₂ Al ₄ B ₄
5	Nd _{14.7} Fe _{51.8} Co ₂₄ Al ₂ Ga _{1.5} B ₄
6	Nd _{14.7} Fe _{47.5} Co ₂₄ Al ₈ B ₄
7	Nd _{14.7} Fe _{47.8} Cr _{7.5} Al ₄ B ₄
8	Nd _{14.7} Fe _{40.5} Cr ₁₅ Al ₄ B ₄
9	Nd _{14.7} Fe _{55.5} Co ₁₄ Al ₈ Si ₂ B ₄
10	Nd _{14.7} Fe _{59.8} Co ₈ Cr _{7.5} Al ₄ B ₄
11	Nd _{14.7} Fe _{56.8} Co _{30.8} Cr _{7.7} Al ₄ B ₄
12	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.5} Si ₅ B ₄
13	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{47.5} Cr ₄ Si ₈ B ₄
14	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{46.5} Cr ₄ Co ₂₅ Si ₄ B ₄
15	Nd _{14.7} Fe _{45.5} Cr ₄ Co ₄ Al ₈ B ₄

以下余白

これらインゴットより第1の実施例と同様にして、焼結体を得た。第3表にこれら焼結体の中で最も高い磁石特性を示す。また、これら試料に60℃×95%の恒温恒温試験を施し、耐食性を比較した結果を第3及び第4表に示す。第3表、第4表より本発明による磁石は、高い磁石特性を示し、しかも耐食性に優れていることがわかる。

以下余白

第3表 実施例-2における各焼結体の磁石特性

試料No	組 成 (at%)	磁 石 特 性		
		Br (kG)	(BH) _m (MGoe)	iHc (kOe)
1	Nd _{14.7} Fe _{53.8} Co ₁₄ Al ₄ B ₄	13.5	43.2	12.5
2	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.3} Co ₂₄ Ga ₂ B ₄	13.1	41.7	15.3
3	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.5} Co ₃₅ Ga ₂ B ₄	11.5	32.1	12.1
4	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.8} Co ₂₄ Si ₂ Al ₄ B ₄	11.0	29.1	20.5
5	Nd _{14.7} Fe _{51.8} Co ₂₄ Al ₂ Ga _{1.5} B ₄	12.7	37.5	13.5
6	Nd _{14.7} Fe _{47.5} Co ₂₄ Al ₈ B ₄	11.5	32.5	15.1
7	Nd _{14.7} Fe _{47.8} Cr _{7.5} Al ₄ B ₄	11.5	27.1	13.1
8	Nd _{14.7} Fe _{40.5} Cr ₁₅ Al ₄ B ₄	10.2	25.7	12.4
9	Nd _{14.7} Fe _{55.5} Co ₁₄ Al ₈ Si ₂ B ₄	11.4	30.2	12.8
10	Nd _{14.7} Fe _{59.8} Co ₈ Cr _{7.5} Al ₄ B ₄	11.8	32.4	11.9
11	Nd _{14.7} Fe _{56.8} Co _{30.8} Cr _{7.7} Al ₄ B ₄	10.1	23.1	10.1
12	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{53.5} Co ₁₄ Si ₅ B ₄	12.5	36.4	16.2
13	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{47.5} Cr ₄ Si ₈ B ₄	11.1	28.6	15.3
14	Nd ₁₄ Tb _{0.7} Fe _{46.5} Cr ₄ Co ₂₅ Si ₄ B ₄	10.2	23.9	10.6
15	Nd _{14.7} Fe _{45.5} Cr ₄ Co ₄ Al ₈ B ₄	11.7	31.1	12.6

以下余白

第4表. 実施例-2における各焼結体の60℃×95%恒温恒温試験結果

試料No	試験時間(hr)			
	10	24	48	72
比較例*	△	×	×	×
1	○	△	×	×
2	◎	○	○	△
3	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	○	○
5	◎	◎	○	○
6	◎	◎	○	○
7	◎	◎	◎	○
8	◎	◎	◎	◎
9	◎	◎	○	△
10	◎	◎	○	△
11	◎	◎	◎	◎
12	◎	○	△	×
13	◎	○	△	△
14	◎	◎	◎	○
15	◎	◎	○	△

* 比較例は実施例-1における比較材ののこを示す

- ◎…変化なし
○…表面の金属光沢がなくなった
△…多少赤さびが認められる。
×…全面赤さび

以下余白

上が図ることもでき磁石特性上においても優れた磁石が得られ、工業上極めて有益である。

以上の実施例で示される如く、本発明のR・T・B系永久磁石において、Feの一部をCo及びCrの一種以上にて、置換することにより著しく耐食性の向上した磁石を得ることができる。またさらに、これらに対し、Si, Al, Gaを適量添加することにより磁石特性の改善も図ることができるものである。これは、Co, Crの添加によりR・T・B系磁石表面に生成する不動態膜の強化を図れしかも、Ga, Si, Al等の添加による磁石特性の向上の効果が本系磁石に寄与したものであろうと思われる。

なお、以上Nd・Fe・Bについて述べてきたが、Yを含む希土類元素R・Fe・Bについても同様の効果が期待できるところは容易に推察できるものである。

〔発明の効果〕

以上述べた如く、本発明によれば、Co, Crの一種又は二種を適量添加することにより耐食性の著しく向上した磁石が得られ、さらに、Al, Ga, Siを少量添加することにより、Hcの向

代理人 (7783) 弁理士 池田 憲保

